©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms.

Von **Max Gröger.**

Die längst bekannte Thatsache, dass das Chromoxyd sich mit den Oxyden des Zinks,[1] Bleis,[2] Calciums,[3] Bariums,[4] Magnesiums,[5] Cobalts[7] und Nickels[8] zu wohl charakterisirten Verbindungen vereinigt, in welchen dasselbe die Rolle eines Säure-Anhydrides spielt, veranlasste mich, die Frage aufzuwerfen, ob nicht das Chromsulfid in analoger Weise den Sulfiden dieser Metalle gegenüber sich als ein Sulf-Anhydrid verhält.

Um diese Frage zu beantworten, schien es mir am einfachsten aus den besprochenen Doppelverbindungen des Chromoxyds, den sogenannten Chromiten, durch directe Einwirkung von Schwefel den Sauerstoff derselben durch Schwefel zu verdrängen. Vor Allem ist es dabei wichtig das Verhalten des freien Schwefels gegen Chromoxyd selbst, oder gegen Chromhydroxyd zu kennen; da ich ausser der Angabe von Berzelius,[9] nach welcher sich durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Schwefel und Chromhydroxyd im Vacuum Chromsulfid bildet, in der Literatur des Chroms über diesen Gegenstand keine weiteren Angaben fand, dieses Verfahren mir aber unbequem erschien, so versuchte ich das Chromsulfid durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromhydroxyd und Schwefel im Wasserstoffstrom darzustellen.

---

[1] u. [2] Chancel Compt. rend. 43 927.
Pelouze. J. B. 1851 337.
[4] Mitscherlich. J. f. pr. Chem. 83 485.
[5] Nichols. J. B. 1869 894.
[6] Persoz. Ann. Chim. Phys. [3] 25 283.
[7] u. [8] Elliot. Onthemagnetic combin. Göttingen 1862.
[9] Berzelius: Lehrbuch 1836 Bd. 3, pag. 89.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Chromhydroxyd aus Chromalaunlösung mit Ammoniak gefällt wurde mit gepulvertem Schwefel innig vereinigt im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt; nachdem aller überschüssige Schwefel verdampft war, wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, die im Tiegel gebliebene Masse, da sie sich bei der Analyse als sauerstoffhältig erwies, nochmals mit überschüssigem Schwefel innig verrieben und wieder im Wasserstoffstrom erhitzt; dann wurde diese Operation abermals wiederholt und die schliesslich erhaltene Substanz analysirt. (Ausführung der Analysen siehe unten.)

Es gaben 0·509 Substanz 0·4165 Cr_2O_3 und 1·6425 $BaSO_4$ entsprechend

Cr	56·15%
S	. 44·30
	100·45

Diese Zusammensetzung entspricht aber nicht dem Chromsulfid, sondern liesse sich durch die Formel Cr_3S_4 ausdrücken.

Dieses unerwartete Ergebniss veranlasste mich zu einer Wiederholung des Versuches mit ganz reinen Substanzen, nämlich mit aus alkalifreier Chromsäure dargestelltem Chromhydroxyd und reinem, aus Schwefelkohlenstofflösung krystalisirtem Schwefel; das nach dreimaliger Wiederholung des besprochenen Erhitzens mit Schwefel in Wasserstoffstrom erhaltene Product wurde, da, wie ich mich überzeugte, der Wasserstoff im Rose'schen Tiegel bei grösseren Substanzmengen nicht genügend einwirken kann, in Porzellanschiffchen locker geschichtet in einem Verbrennungsofen, wie man ihn zur organischen Elementaranalyse benützt, durch 3 Stunden im Wasserstoffstrom zur Hellrothglut erhitzt; in dem, aus dem Röhrenende austretenden Wasserstoffgase liess sich durch Bleizuckerpapier Schwefelwasserstoff nachweisen.

Die resultirende Substanz wurde einer Analyse unterzogen, bei welcher

1.	0·3946 Substanz .	1·2675 $BaSO_4$
2.	0·6155	0·4950 Cr_2O_3

ergaben, entsprechend:

		Die Formel Cr_3S_4 verlangt
Cr	55·18%	55·16%
S	44·12	44·84
	100·30%	100·00

eine Zusammensetzung, welche sich wieder sehr gut durch die Formel Cr_3S_4 ausdrücken lässt. Es ergibt sich nun die Frage, ob diese Formel wirklich einer Verbindung entspricht, welche das Endproduct der Einwirkung des Wasserstoffs auf Cr_2S_3 ist, oder ob bei einer längeren Dauer der Einwirkung des Wasserstoffs nicht noch eine weitere Schwefelentziehung stattfindet.

Um diess zu entscheiden, wurde der Versuch ein drittes Mal mit einer neuen Menge von Chromhydroxyd, welches gelinde getrocknet worden war (da auf ein solches der Schwefel viel leichter einwirkt, als auf scharf getroknetes) in der schon besprochenen Weise wiederholt, nur wurde das Erhitzen im Wasserstoffstrome doppelt so lange, und zwar durch 6 Stunden hindurch vorgenommen. In dem austretenden Wasserstoffgase konnte am Schluss der Operation kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden.

Das erhaltene Product wurde analysirt, es gaben:

1.	0·8811 Substanz	0·7148 Cr_2O_3
2.	0·7005	2·2855 $BaSO_4$

entsprechend:

		Berechnet nach Cr_3S_4
Cr . . .	.55·67%	55·16%
S . .	..44·87	44·84
	100·54%	100·00%

es findet also keine weitere Schwefelentziehung mehr statt; dadurch ist die Existenz einer Verbindung von der Formel Cr_3S_4 in hohem Grade wahrscheinlich gemacht.

Diese Verbindung (welche man als eine Verbindung von Chromsulfür und Chromsulfid $Cr_3S_4 = CrS . Cr_2S_3$ betrachten, und analog dem Eisenoxyduloxyd oder Ferroferrioxyd Chromsulfürsulfid oder Chromochromisulfid nennen könnte) ist ein grauschwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt sich unter Erglühen und Entwicklung von Schwefeldioxyd in grünes Chromoxyd verwandelt.

0·6155 Substanz hinterliessen nach dem Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0·495 Cr_2O_3, während die Theorie ($2Cr_3S_4 + 25O = 8SO_2 + 3Cr_2O_3$) 0·4944 Cr_2O_3 verlangt.

Beim Schmelzen mit Natriumnitrat bildet sich Natriumchromat und Natriumsulfat.

Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure, selbst concentrirter kochender nur spurenweise löslich, in concentrirter

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Salpetersäure löst sie sich, besonders leicht beim Erwärmen ohne Schwefel abzuscheiden zur blaugrünen, beim Erkalten violett werdenden Chromisulfat und Chrominitrat enthaltenden Flüssigkeit. Auch in verdünnter Salpetersäure ist sie beim Kochen in Königswasser mit grüner Farbe, in verdünnter Schwefelsäure (1:6) nur spurenweise löslich.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt beim Erwärmen die Verbindung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, Abscheidung von Schwefel und eines schmutzig grünlichweissen Niederschlages.

Nachdem ich so das Verhalten des Schwefels gegen Chromhydroxyd kennen gelernt hatte, ging ich daran, die Einwirkung desselben auf das Zinkchromit zu studiren.

Da es sehr schwer ist nach der Methode von Chancel[1] ein vollkommen reines, namentlich alkalifreies Präparat darzustellen, so wurde das Zinkchromit in wasserhältigem Zustande auf folgende Weise gewonnen. Lösungen von Chromsulfat und Zinksulfat wurden in einem solchen Verhältnisse gemischt, dass auf ein Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ mehr als ein Molekül $ZnSO_4$ kam, dann mit Ammoniak gefällt, der entstandene grauviolette Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Ich überzeugte mich durch vielfach modifizirte Versuche, dass es sehr schwierig ist, den Sauerstoff des Zinkchromits gänzlich durch Schwefel zu verdrängen, es gelang diess aber durch folgendes Verfahren: Obiger Niederschlag, der aus einem Gemenge von wasserhältigem Zinkchromit und Zinkhydroxyd bestand (das $ZnSO_4$ wurde desshalb im Überflusse genommen, weil das aus dem Zinkhydroxyd bei der Einwirkung des Schwefels entstehende Zinksulfid leicht zu entfernen war, während ein Überfluss von Chromlösung respective Chromhydroxyd zur Bildung einer Schwefelungsstufe des Chroms Veranlassung gab, welche nicht von den anderen Producten zu trennen war) wurde auf das feinste zerrieben mehrmals mit Schwefel im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom in der schon beschriebenen Weise erhitzt, um ihm dadurch schon einen grossen Theil seines Sauerstoffs zu entziehen, dann wurde die Masse möglichst fein gepulvert, in Porzellanschiffchen locker geschichtet, in einer Kaliglasröhre, aus welcher

[1] Compt. rend. 43. 927.

früher die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben wurde, in darüberströmendem Schwefeldampfe durch 4 Stunden zur Hellrothglut erhitzt. Nachdem die Einwirkung vorüber war, wurde der überschüssige Schwefel durch Erhitzen im Kohlensäurestrome abgetrieben, das Product in demselben erkalten gelassen, und dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht, wobei unter Schwefelwasserstoffentwicklung Zink und eine geringe Menge Chrom als Chloride in Lösung gingen; der mit Wasser ausgekochte, und bei 110° getrocknete Rückstand zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung: 0·8289 Grm. Substanz gaben

0·2266 ZnO, 0·4276 Cr_2O_3 und 2·5901 $BaSO_4$

entsprechend:

		Berechnet nach $ZnCr_2S_4$
Zn	...21·94%	21·81%
Cr	..35.42	35·24
S	..42·79	42·95
	100·15	100·00

Ein Haupterforderniss für das Gelingen des Versuches ist das, dass das Zinkchromit bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet wird, so dass es noch eine leicht zerreibliche Masse bildet.

Dieser Versuch ein zweites Mal mit einer neuen Menge Zinkchromit in ganz derselben Weise wiederholt, gab ein gleiches Resultat, indem bei der Analyse für 1·101 Substanz

0·2942 ZnO, 0·5728 Cr_2O_3 und 3·4109 $BaSO_4$

erhalten wurden, entsprechend:

		Berechnet nach $ZnCr_2S_4$
Zn	....21·44%	21.81%
Cr	...35·69	35·24
S	... .42·54	42·95
	99·67	100·00

Die Zusammensetzung dieser Substanz lässt sich daher durch die Formel $ZnCr_2S_4$ ausdrücken. Dass diese Substanz eine chemische Verbindung, und nicht etwa blos ein mechanisches Gemenge von ZnS und Cr_2S_3 ist, geht daraus hervor, dass aus einem solchen das Zinksulfid sich durch Salzsäure extrahiren lässt, während dieses Product in Salzsäure unlöslich, und ausserdem die violett-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

braune Färbung desselben eine ganz charakteristische ist. Diese Verbindung ist analog dem Zinkchromit ($ZnO,Cr_2O_3 = ZnCr_2O_4$) zusammengesetzt, wesshalb man dieselbe

Zinksulfochromit ($ZnCr_2S_4$)

nennen könnte. Sie besitzt im pulverförmigen Zustande eine dunkel braunviolette Farbe, ist in Wasser gänzlich, in verdünnter und concentrirter Salzsäure selbst beim Kochen fast unlöslich, in erwärmter concentrirter Salpetersäure dagegen, ebenso in Königswasser zu einer Zinksulfat und Chromisulfat enthaltenden Flüssigkeit löslich.

Beim Erhitzen an der Luft bildet sich unter Erglühen und Entwicklung von Schwefeldioxyd graugrünes Zinkchromit 0·5394 Substanz liessen 0·4239 Glührückstand (berechnet nach

$$ZnCr_2S_4 + O_{12} = 4SO_2 + ZnCr_2O_4 : 0{\cdot}4235).$$

Viel leichter war die analoge Eisenverbindung des

Ferrosulfochromit ($FeCr_2S_4$)

zu erhalten. Lösungen von Chromsulfat und Ferrosulfat wurden gemischt (aus demselben Grunde, wie bei der Darstellung der Zinkverbindung wurden auf ein Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ mehr als 1 Molekül $FeSO_4$ genommen) und mit Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, gelinde getrocknet, auf das feinste zerrieben, und mit Schwefelpulver innig gemengt im Wasserstoffstrom erhitzt, so lange bis aller überflüssige Schwefel verdampft war; dann wurde die Masse neuerdings feingepulvert, wieder mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt und dieser Process ein drittes Mal wiederholt. Die schliesslich erhaltene schwarze Masse wurde mit Salzsäure ausgekocht, so lange noch Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar war; dabei ging Eisen und etwas Chrom in Lösung. Der Rückstand wurde gewaschen, bei 110° getrocknet und einer Analyse unterzogen.

Bei derselben gaben

1. 0·663 Substanz ... 0·1819 Fe_2O_3 und 0·3557 Cr_2O_3
2. 0·3262 1·0571 $BaSO_4$

entsprechend:

		Ber. nach $FeCr_2S_4$
Fe.....	19·20%	19·39%
Cr.	.36·82	36·33
S.	..44·20	44·28
	100·22%	100 00

Diese Verbindung, die ein schwarzgefärbtes Pulver darstellt ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure fast unlöslich (was wieder ein Beweis dafür ist, dass man eine chemische Verbindung, und nicht ein Gemenge von FeS und Cr_2S_3 vor sich hat), in concentrirter Salpetersäure hingegen, so wie in Königswasser löslich. Beim Erhitzen an der Luft verglüht dieselbe unter Abgabe von Schwefeldioxyd und Hinterlassung einer braunen aus Eisenoxyd und Chromoxyd bestehenden Masse. Beim Schmelzen mit einem Gemenge von Natriumnitrat und Natriumcarbonat bildet sich Eisenoxyd, Natriumsulfat und Natriumchromat.

In ganz derselben Weise konnte auch die entsprechende Manganverbindung, das

Manganosulfochromit ($MnCr_2S_4$)

dargestellt werden, indem ein Gemisch der Lösungen von Chromisulfat und Manganosulfat (letzteres wieder im Überschusse angewendet) mit Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefel im Wasserstoffstrom auf oben beschriebene Weise behandelt wurde. Das erhaltene Product wurde wieder mit Salzsäure vom überschüssigen Manganosulfid befreit, der unlöslich gebliebene Rückstand getrocknet und analysirt.

Bei der Untersuchung gaben

1. 0·487 Substanz 0.1329 Mn_3O_4 und 0·2615Cr_2O_3
2. 0·388 1·2433 $BaSO_4$

entsprechend:

		Berechnet aus $MnCr_2S_4$
Mn	19·66%	19.10%
Cr....	36·86	36·46
S. ..	44·01	44·44
	100·53%	100·00%

Diese Verbindung ist ein in Wasser und Salzsäure unlösliches, chocoladebraunes Pulver, in concentrirter Salpetersäure und Königswasser löslich. Beim Schmelzen mit Natriumnitrat und Natriumcarbonat bildet sich Manganhyperoxyd, Natriumsulfat und Natriumchromat. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt sie unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, und lässt einen grün-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

grauen chromoxydhältigen Rückstand, aus welchem sich durch Wasser Manganosulfat ausziehen lässt.

Es verhält sich also in der That das Chromsulfid Cr_2S_3 den Monosulfiden des Zinks, Eisens und Mangan's gegenüber, als das Sulfanhydrid der hypothetischen Sulfosäure von der Formel $H_2Cr_2S_4$.

Was die Analysen betrifft, so wurden dieselben in folgender Weise vorgenommen: Die Substanz wurde durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus 1. $NaNO_3$ und 2. Na_2CO_3 im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht, das eventuell ungelöst gebliebene ZnO, Fe_2O_3 oder MnO_2 abfiltrirt, die beiden ersteren als solche zur Wägung gebracht, letzteres in Salzsäure gelöst, als Carbonat gefällt und als Mn_3O_4 gewogen; das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol versetzt, um die Chromsäure zu reduciren, das Cr als $Cr_2(OH)_6$ in Porzellangefässen aus der erhitzten Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, das $Cr_2(OH)_6$ abfiltrirt, gewaschen, und um es vom anhaftenden Alkali möglichst zu befreien, wieder in Salzsäure gelöst und abermals in Porzellanschalen mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und Cr_2O_3 gewogen; die beiden Filtrate vom Chromhydroxyd wurden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert, kochend mit Chlorbarium gefällt, das abgeschiedene $BaSO_4$ abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Schliesslich möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dass ich gegründete Ursache habe zu vermuthen, dass die Sulfide der Alkalimetalle mit Chromsulfid leicht zersetzliche Doppelverbindungen bilden, sowie auch, die Chromite des Bleies, Calciums Magnesiums etc. ein analoges Verhalten gegen Schwefel zeigen, wie das Zinkchromit, und dass ich dasselbe zum Gegenstande meines weiteren Studiums zu machen gedenke.